

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-081647

(43)Date of publication of application : 26.03.1996

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C09D 11/02

(21)Application number : 06-220570

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.09.1994

(72)Inventor : KADO SEIJI
KOSAKA HIROMI
ISHII MASAYUKI

(54) INK

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ink having high water resistance of printed matter, sufficient level of printed density and excellent conservative stabilities and fixing properties of printed matter, polymerized with a polymerizable surfactant as a colorant.

CONSTITUTION: This ink contains (A) a polymerizable surfactant [e.g. a compound expressed by the formula (M is metal atom, preferably Na or K; (m) is 5-10)], (B) carbon black having the surface on which the component A is graft-polymerized and (C) an aqueous medium dispersing the component B. Preferably, at least one kind of (D) a water-soluble monomer (e.g. N-acryloylmorpholine) and (E) a water-insoluble monomer (e.g. styrene) is graft-polymerized to the component A. Preferably, 10-1000 pts.wt. of the component A is added to 100 pts.wt. of the component B.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Ink characterized by including the carbon black to which the front face was made to carry out the graft polymerization of the polymerization nature surface active agent, and the aqueous medium which distributes this carbon black.

[Claim 2] In a polymerization nature surfactant, it is ink of a water-soluble monomer and a nonaqueous solubility monomer according to claim 1 to which the graft polymerization of a kind is carried out at least.

[Claim 3] Ink according to claim 1 in which a polymerization nature surface active agent is added at a rate of the 10 - 1000 weight section to the carbon black 100 weight section.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to the ink suitable for an ink jet recording method about ink.

[0002]

[Description of the Prior Art] High performance-ization is demanded also of the recording device of alphabetic characters, such as a printer, and a graphic form image with a personal computer in recent years and high-performance-izing of software. Although various approaches, such as a dot impact method, a hot printing method, and an ink jet method, are mentioned as a recording method of this image, In order that an ink jet method may inject the particle (recording ink) of ink from the regurgitation orifice (micropore) of a recording head and may form a record image especially, it has an advantage, like that the image of (2) high resolutions with the small sound at the time of (1) record is recordable on (4) regular papers reproducible at high speed in which (3) color displays are possible, and (5) running costs are low.

[0003] What dissolved or distributed the coloring agent into the mixed liquor (henceforth an "aquosity medium") of water or water, and a water-soluble organic solvent is mentioned to the ink used for this ink jet method. The property of ink is that are taken into consideration including relation with a recording head, and the quality of (1) printing object is high, (2) The robustness (for example, fixable [a water resisting property, lightfastness, fixable etc.]) of (3) printing object is [that the preservation stability of ink is high,] high, (4) The frequency-response nature of the ink corresponding to the printing speed of a printer is good, (5) It is called for that the safety of what (regurgitation stability is high) the blinding of a regurgitation orifice does not produce at the time of the reboot under that ink dries promptly by the recorded object and (6) printing or after printing interruption, and (7) ink is high etc. [0004] However, since conventional ink uses water soluble dye for the coloring agent, it has the robustness of a printing object, and the problem that a water resisting property and lightfastness are especially inferior. Then, using the coloring agent of water-insoluble nature, such as pigments, such as carbon black, and a disperse dye, an oil color, is examined, and the dispersant for making an aquosity medium distribute these is also examined. However, it is difficult for a conventionally well-known dispersant to make stability distribute the coloring agent of the above-mentioned water-insoluble nature in an aquosity medium, and the problem of the preservation stability of ink being inferior in order that a coloring agent may condense or precipitate, when especially ink is kept for a long period of time, and a regurgitation orifice carrying out blinding, and stopping being able to carry out the regurgitation of the ink stably has produced it.

[0005] Furthermore, the problem of the fixable badness of being easy to secede from the front face of a printed object also has a printing object in these ink. The purpose of this invention is offering the ink in which fixable [of a printing object / the water resisting property and fixable] were excellent in, and preservation stability's was excellent.

[0006]

[Means for Solving the Problem and its Function] The ink of this invention is characterized by including the carbon black to which the front face was made to carry out the graft polymerization of the polymerization nature surface active agent, and the aquosity medium which distributes this carbon black. That is, this invention persons are using carbon black as a coloring agent, as a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical technical problem should be solved. While the water resisting property of a printing object became high, when the graft polymerization of the polymerization nature surface active agent was carried out on the surface of carbon black, it came to complete a header and this invention for the new fact that the ink fixable [whose / of a printing object] the compatibility of carbon black and an aquosity medium increased, the dispersibility of a coloring agent and the preservation stability of ink improved, and improved further is obtained.

[0007] Moreover, in this invention, also when the carbon black of a water-soluble monomer and a nonaqueous solubility monomer to which the graft polymerization of a kind was added and carried out at least is used with a polymerization nature surfactant, the ink which has the same operation as the above-mentioned is obtained. The carbon black (henceforth graft-ized carbon black) to which the front face was made to carry out the graft polymerization of the polymerization nature surface active agent is used for the coloring agent in the ink of this invention.

[0008] As carbon black used in order to obtain graft-ized carbon black, what was manufactured by the approach that the contacting method, the furnace method, thermal **, etc. are conventionally well-known can be used. Since functional groups, such as a carboxyl group, a hydroxyl group, and a carbonyl group, exist in the front face of these

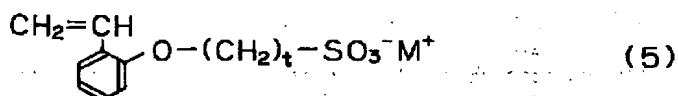
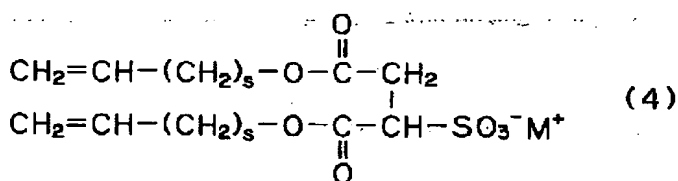
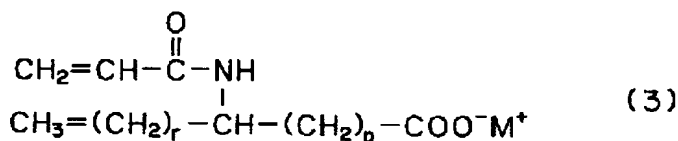
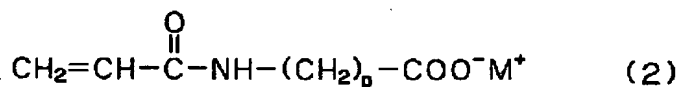
BEST AVAILABLE COPY

carbon black, it is possible to make a front face carry out the graft polymerization of the monomer. 10-100nm of diameters of a primary particle of carbon black is 15-40nm more preferably.

[0009] As a polymerization nature surface active agent, among a molecule, it has polymerization nature machines (a vinyl group, allyl group, etc.) at the end preferably, and the compound expressed with following general formula (1) - (7) is mentioned.

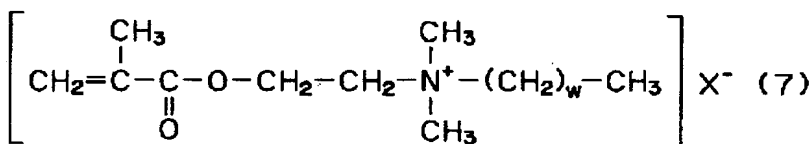
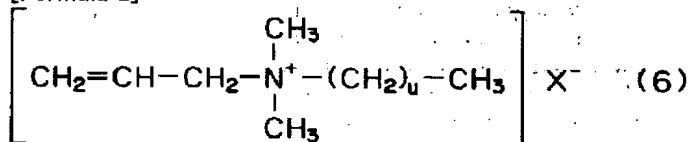
[0010]

[Formula 1]



[0011]

[Formula 2]



[0012] the inside of a formula, and M — a metal atom — alkali-metal atoms, such as Na and K, are shown preferably. m — 5-10p — as for 7-12u, 7-12r show [7-12s] the integer of 8-13 for 6-11t, as for 8-13w. X — an anion — halogen atoms, such as chlorine and a bromine, are shown preferably.

As a water-soluble monomer which may carry out graft polymerization with a polymerization nature surfactant, N-acryloyl morpholine, a styrene sulfonate, aminoethyl methacrylate, and acrylamides are mentioned, for example, and two or more sorts can also be mixed and used among these.

[0013] As a nonaqueous solubility monomer which may carry out graft polymerization with a polymerization nature surface active agent, vinyl acetate system monomers, such as styrene and vinyl pivalate, etc. are mentioned, for example, and two or more sorts can also be mixed and used among these. Graft-ized carbon black distributes said carbon black underwater, adds a polymerization nature surfactant and a water-soluble polymerization initiator, adding and stirring a kind by the case, further, even if there are few water-soluble monomers and nonaqueous solubility monomers, makes graft polymerization perform and is obtained. A graft polymerization reaction is usually more preferably performed by the temperature of 60-80 degrees C at the temperature of 40-100 degrees C for 5 to 8 hours for 5 to 10 hours.

[0014] Although especially the addition of carbon black is not limited, it is 5 - 20% of the weight of concentration more preferably two to 30% of the weight to water. the addition of a polymerization nature surface active agent — the weight of carbon black — receiving — the amount of 0.1 to 10 times — it is the amount of 0.25 to 4 times more

preferably. As a water-soluble polymerization initiator, - azobis (2-N-benzyl amidinopropane) dihydrochloride, and 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride, 2, and 2', 2' azobis [-] [2-N-(2-hydroxyethyl) amidinopropane] dihydrochloride etc. is mentioned, for example. Although especially the addition of a water-soluble polymerization initiator is not limited, it is 5 - 20 % of the weight more preferably five to 30% of the weight to all monomer components.

[0015] although especially the addition of the monomer component of a water-soluble monomer and a nonaqueous solubility monomer is not limited — the carbon black 100 weight section — receiving — the 50 - 300 weight section — it is the 80 - 200 weight section more preferably. However, the addition of a nonaqueous solubility monomer is 10 - 25 % of the weight more preferably zero to 50% of the weight in a total amount with a water-soluble monomer.

[0016] After adding the graft-ized carbon black produced by the above-mentioned approach into an aqueous medium and distributing using distributed means, such as a ball mill, the ink of this invention is obtained by performing filtration with centrifugal separation or a filter if needed, in order to adjust grain size. An aqueous medium means the mixed liquor of water or water, and a water-soluble organic solvent. As a water-soluble organic solvent Although not limited especially, for example A methanol, ethanol, n-propanol, Alcohols, such as isopropyl alcohol and sec-butyl alcohol, Amides, such as dimethylformamide and dimethylacetamide, an acetone, Ketones, such as diacetone alcohol, or ketone alcohol, a tetrahydrofuran, Ether, such as dioxane, a glycerol, ethylene glycol, a diethylene glycol, The alkyl ether derivatives of polyhydric alcohol, such as polyhydric alcohol, such as triethylene glycol, and the triethylene glycol monomethyl ether Nitrogen ring-like compounds, such as ester derivatives of polyhydric alcohol, such as glycerylmonoacetate, a N-methyl-2-pyrrolidone, and 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, etc. are mentioned.

[0017] This water-soluble organic solvent helps evaporation of the ink printed in the paper, and it has the operation which adjusts that vapor rate. The rate to the water of the water-soluble above-mentioned organic solvent is 5 - 20 weight section more preferably below 30 weight sections to the water 100 weight section, in order to maintain the property as an aqueous medium. Although especially the addition of graft-ized carbon black is not limited, it is 3 - 15 % of the weight more preferably one to 20% of the weight to an aqueous medium.

[0018]

[Example] An example is given to below and the ink of this invention is explained to it.

Each components and those loadings for obtaining the production graft-ized carbon black of an example 1 - 4(1) graft-ized carbon black are shown in Table 1.

[0019]

[Table 1]

| | 配合量 (重量部) | | | | | | 水 |
|-------|--------------|------------------|-------------------------------|------------------|-----------------|------------------|------|
| | カーボン ブラック | 重合性 界面 活性剤 | 水溶性モノマー N-アクリロイル モルフォリン | 非水溶性モノマー スチレン | 水溶性モノマー ビニル酸 | 水溶性 重合 開始剤 | |
| 実施例 1 | 2.1 | 2.1 | — | — | — | 0.4 | 95.4 |
| 実施例 2 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | — | — | 0.4 | 93.6 |
| 実施例 3 | 2.0 | 1.0 | 2.0 | 0.2 | — | 0.4 | 94.4 |
| 実施例 4 | 2.0 | 4.0 | — | — | 1.5 | 0.5 | 93.0 |

[0020] As front Naka and a polymerization nature surface active agent, sodium undecylenate [the compound whose m of said general formula (1) is 8] was used. Moreover, as a water-soluble polymerization initiator, 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride (V-Wako Pure Chem 50) was used. Reacted the constituent shown in Table 1 at 80 degrees C for 5 hours, graft polymerization was made to perform, and graft-ized carbon black was obtained.

(2) The ink constituent was produced by the following presentation using the production above-mentioned graft-ized carbon black of ink.

[0021]

Graft-ized carbon black 5.0 weight sections glycerol 1.5 weight sections ethanol 8.0 weight sections distilled water By 85.5 weight *****, the above-mentioned constituent was distributed in the ball mill for 5 hours, and ink was obtained. The loadings of each component for obtaining the example ink of a comparison are shown.

[0022]

Carbon black 5.0 weight sections sodium undecylenate 1.0 weight sections glycerol 1.5 weight sections ethanol 8.0 weight sections distilled water By 84.7 weight *****, the above-mentioned constituent was distributed in the ball mill for 5 hours, and ink was obtained.

About the ink obtained in the evaluation examples 1-4 and the example of a comparison of a property of ink, each following trial was performed and the property was evaluated.

(1) After leaving it at a room temperature on the 60th immediately after manufacturing the aging measurement trial ink of the distributed particle size of ink, the distributed particle size [the diameter D50 (micrometer) of a centriole] of the carbon black in ink was measured with light scattering measurement. Measurement was performed using LA-700 made from HORIBA.

(2) Using the ink of a printing density measurement trial example and the example of a comparison, black solid was

BEST AVAILABLE COPY

printed on space with the ink jet printer, and early printing concentration was measured using the reflection density meter (TC-6DS by the Tokyo electric-spectaculars company).

(3) After having dipped the paper used for the waterproof trial image density measurement trial of a printing object in 20-degree C water, leaving it for 5 minutes and fully drying it, the printing concentration was measured using the same reflection density meter as the above, and it asked for the water resisting property of ink using the following formula from the printing concentration in early stages of the above (2).

[0023]

[Equation 1]

$$\text{耐水性 (\%)} = \frac{\text{浸水後の印字濃度}}{\text{初期の印字濃度}} \times 100$$

[0024] (4) After printing black solid using the same printer as the fixing sex-test above of a printing object and making it dry completely, it rubbed with the 400g weight which stuck the filter paper on the base, the concentration of the ink adhering to a filter paper was measured with the same reflection density meter as the above, and it searched for fixable using the following formula from the concentration of the filter paper used as the base.

[0025]

[Equation 2]

$$\text{定着性 (\%)} = \frac{(\text{測定値}) - (\text{ろ紙の濃度})}{(\text{ろ紙の濃度})} \times 100$$

[0026] It is shown that fixable is excellent, so that from the above-mentioned formula and calculated value is small. The result of evaluation of the above property is shown in Table 2.

[0027]

[Table 2]

| | 分散粒子径 (μm) | | 初期の 印字濃度 | 耐水性 (%) | 定着性 (%) |
|-------|------------|-------|-------------|------------|------------|
| | 初期粒径 | 保存後粒径 | | | |
| 実施例 1 | 0.266 | 0.272 | 1.350 | 100 | 17.1 |
| 実施例 2 | 0.244 | 0.249 | 1.364 | 100 | 16.4 |
| 実施例 3 | 0.232 | 0.228 | 1.348 | 100 | 11.8 |
| 実施例 4 | 0.359 | 0.281 | 1.322 | 100 | 15.0 |
| 比較例 | 0.218 | 0.263 | 1.332 | 100 | 85.5 |

[0028] Since carbon black is used for each ink of examples 1-4 and the example of a comparison as a coloring agent, it is excellent in the water resisting property, and is value also with sufficient printing concentration so that clearly from Table 2. However, the ink of the examples 1-4 to which the graft polymerization of the polymerization nature surfactant was carried out on the surface of carbon black is excellent in fixable compared with the ink of the example of a comparison, and since there is still less aging of the diameter of a particulate material, it is excellent also in preservation stability.

[0029]

[Effect of the Invention] Since the graft-ized carbon black to which the graft polymerization of the polymerization nature surfactant (and thing which added the predetermined monomer by the case) was carried out is used for the front face of the carbon black of water-insoluble nature as a coloring agent according to this invention, the water resisting property of a printing object is high, and since aging of the diameter of a particulate material of value also with sufficient printing concentration not only being shown but ink is small, the preservation stability of ink is good. Furthermore, it excels also in fixable [of a printing object].

[0030] Therefore, especially the ink of this invention is suitable for the application of the ink for ink jet printers.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-81647

(43) 公開日 平成8年(1996) 3月26日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 9 D 11/00 | P S Z | | | |
| 11/02 | P T F | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-220570

(22) 出願日 平成6年(1994) 9月14日

(71) 出願人 000006150

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72) 発明者 嘉戸 静司

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72) 発明者 小坂 裕美

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72) 発明者 石井 雅之

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インク

(57) 【要約】

【目的】 印字物の耐水性および定着性が優れ、インクの保存安定性が優れたインクジェット記録用のインクを提供すること。

【構成】 重合性界面活性剤を表面にグラフト重合させたカーボンブラックを水性媒体中に分散させる。

【効果】 印字物の耐水性および印字濃度が優れ、インクの分散粒子径の経時変化が小さいためにインクの保存安定性が良好である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】重合性界面活性剤を表面にグラフト重合させたカーボンブラックと、このカーボンブラックを分散させる水性媒体とを含むことを特徴とするインク。

【請求項 2】重合性界面活性剤と共に、水溶性モノマーおよび非水溶性モノマーの少なくとも一種をグラフト重合させる請求項 1 記載のインク。

【請求項 3】重合性界面活性剤がカーボンブラック 100 重量部に対して 10～1000 重量部の割合で添加される請求項 1 記載のインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はインクに関し、特にインクジェット記録方式に適したインクに関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】近年のパーソナルコンピュータおよびソフトウェアの高性能化に伴い、プリンターなどの文字および図形画像の記録装置にも高性能化が要求されている。かかる画像の記録方式としては、ドットインパクト方式、熱転写方式、インクジェット方式などの種々の方法が挙げられるが、中でもインクジェット方式は、記録ヘッドの吐出オリフィス（微細孔）からインクの微粒子（記録液）を射出して記録画像を形成するために、（1）記録時の音が小さい、（2）高解像度の画像を高速で再現できる、（3）カラー表示が可能である、（4）普通紙に記録できる、（5）ランニングコストが低いなどの利点を有している。

【0003】このインクジェット方式に用いるインクには、着色剤を水または水と水溶性有機溶媒の混合液（以下、「水性媒体」という）に溶解または分散したものが挙げられる。インクの特性は記録ヘッドとの関係を含めて考慮され、（1）印字物の品質が高いこと、

（2）インクの保存安定性が高いこと、（3）印字物の堅牢性（例えば耐水性、耐光性、定着性など）が高いこと、（4）印字装置の印字速度に対応したインクの周波数応答性が良いこと、（5）インクが被記録物で速やかに乾燥すること、（6）印字中もしくは印字中断後の再起動時に吐出オリフィスの目詰まりが生じない（吐出安定性が高い）こと、（7）インクの安全性が高いことなどが求められている。

【0004】しかし、従来のインクは着色剤に水溶性染料を用いているために、印字物の堅牢性、とりわけ耐水性および耐光性が劣るという問題がある。そこで、カーボンブラックなどの顔料や分散染料、油溶性染料などの水不溶性の着色剤を用いることが検討され、これらを水性媒体に分散させるための分散剤も検討されている。し

かし、従来公知の分散剤は上記水不溶性の着色剤を水性媒体中に安定に分散させることが困難であり、特にインクを長期間保管した場合に着色剤が凝集したり、沈澱したりするためにインクの保存安定性が劣り、また吐出オリフィスが目詰まりして安定的にインクを吐出できなくなるといった問題が生じている。

【0005】さらに、これらのインクには、印字物が被印字体の表面から離脱し易いという定着性の悪さの問題もある。本発明の目的は、印字物の耐水性および定着性が優れ、かつ保存安定性が優れたインクを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段および作用】本発明のインクは、重合性界面活性剤を表面にグラフト重合させたカーボンブラックと、このカーボンブラックを分散させる水性媒体とを含むことを特徴とするものである。すなわち、本発明者らは、上記の技術的課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、着色剤としてカーボンブラックを使用することにより印字物の耐水性が高くなる一方、重合性界面活性剤をカーボンブラックの表面にグラフト重合させると、カーボンブラックと水性媒体との親和性が増大して着色剤の分散性およびインクの保存安定性が向上し、さらに印字物の定着性も向上したインクが得られるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0007】また、本発明においては、重合性界面活性剤と共に水溶性モノマーおよび非水溶性モノマーの少なくとも一種を加えてグラフト重合させたカーボンブラックを用いたときにも、前述と同様の作用を有するインクが得られる。本発明のインクにおける着色剤には、重合性界面活性剤を表面にグラフト重合させたカーボンブラック（以下、グラフト化カーボンブラックという）が用いられる。

【0008】グラフト化カーボンブラックを得るために用いるカーボンブラックとしては、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの従来公知の方法により製造されたものが使用できる。これらのカーボンブラックの表面にはカルボキシル基、水酸基、カルボニル基などの官能基が存在するので、モノマーを表面にグラフト重合させることが可能である。カーボンブラックの一次粒子径は 10～100 nm、より好ましくは 15～40 nm である。

【0009】重合性界面活性剤としては、分子中、好ましくは末端に重合性基（ビニル基、アリル基など）を有するものであって、例えば下記的一般式（1）～（7）で表される化合物が挙げられる。

【0010】

【化 1】

10

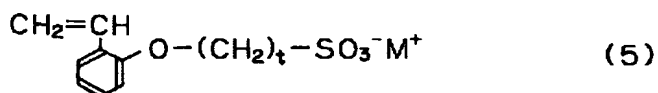
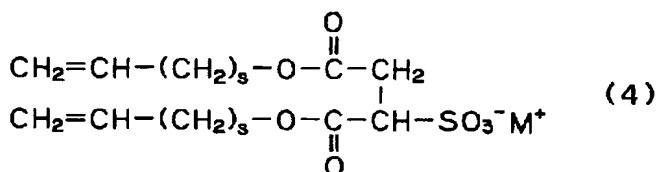
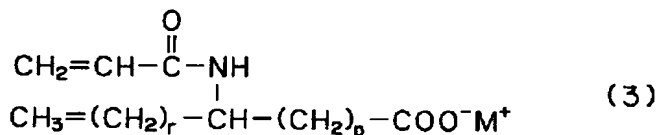
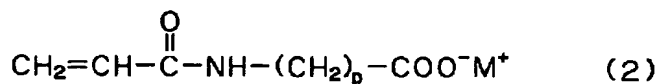
20

30

40

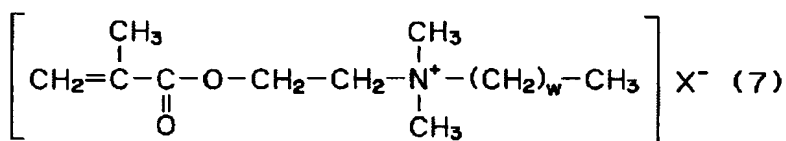
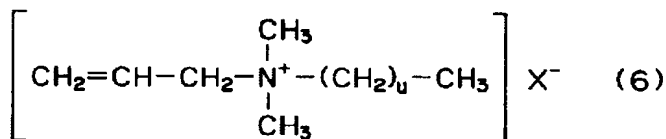
3

4



【0011】

20【化2】



【0012】(式中、Mは金属原子、好ましくはNa、Kなどのアルカリ金属原子を示す。mは5～10、pは7～12、rは7～12、sは6～11、tは7～12、uは8～13、wは8～13の整数を示す。Xはアニオン、好ましくは塩素、臭素などのハロゲン原子を示す。)

重合性界面活性剤と共にグラフト重合させてもよい水溶性モノマーとしては、例えばN-アクリロイルモルフォリン、スチレンスルホン酸塩、アミノエチルメタクリレート、アクリルアミド類などが挙げられ、これらのうち2種以上を混合して使用することもできる。

【0013】重合性界面活性剤と共にグラフト重合させてもよい非水溶性モノマーとしては、例えばスチレン、ビバリン酸ビニルなどの酢酸ビニル系モノマーなどが挙げられ、これらのうち2種以上を混合して使用することもできる。グラフト化カーボンブラックは、前記カーボンブラックを水中に分散させて、重合性界面活性剤および水溶性重合開始剤を加え、さらに場合により水溶性モノマーおよび非水溶性モノマーの少なくとも一種を加え

て、攪拌しながらグラフト重合を行わせて得られる。グラフト重合反応は、通常40～100℃の温度で5～10時間、より好ましくは60～80℃の温度で5～8時間行われる。

【0014】カーボンブラックの添加量は特に限定されないが、水に対して2～30重量%、より好ましくは5～20重量%の濃度である。重合性界面活性剤の添加量は、カーボンブラックの重量に対して0.1～10倍量、より好ましくは0.25～4倍量である。水溶性重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-N-ベンジルアミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-N-(2-ヒドロキシエチル)アミジノプロパン]二塩酸塩などが挙げられる。水溶性重合開始剤の添加量は特に限定されないが、全モノマー成分に対して5～30重量%、より好ましくは5～20重量%である。

【0015】水溶性モノマーおよび非水溶性モノマーのモノマー成分の添加量は特に限定されないが、カーボン

ブラック100重量部に対して50～300重量部、より好ましくは80～200重量部である。但し、非水溶性モノマーの添加量は、水溶性モノマーとの総量中で0～50重量%、より好ましくは10～25重量%である。

【0016】本発明のインクは前述の方法で作製されたグラフト化カーボンブラックを水性媒体中に加え、ボールミルなどの分散手段を用いて分散した後、粒度を調整するために必要に応じて遠心分離やフィルターによるろ過を行うことによって得られる。水性媒体とは、水または水と水溶性有機溶媒との混合液をいう。水溶性有機溶媒としては特に限定されないが、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*sec*-ブチルアルコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトンまたはケトンアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの多価アルコール類、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコール類のアルキルエーテ*

*ル誘導体類、グリセリルモノアセテートなどの多価アルコール類のエステル誘導体類、*N*-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの含窒素環状化合物などが挙げられる。

【0017】この水溶性有機溶媒は、紙上に印刷されたインクの蒸発を助け、その蒸発速度を調整する作用を有する。上記水溶性有機溶媒の水に対する割合は、水性媒体としての特性を維持するために、水100重量部に対して30重量部以下、より好ましくは5～20重量部である。グラフト化カーボンブラックの添加量は特に限定されないが、水性媒体に対して1～20重量%、より好ましくは3～15重量%である。

【0018】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明のインクを説明する。

実施例1～4

(1) グラフト化カーボンブラックの作製

グラフト化カーボンブラックを得るための各成分とそれらの配合量を表1に示す。

【0019】

【表1】

| | 配合量 (重量部) | | | | | | 水 |
|------|--------------|------------------|------------------------------|------------------|------------------------|------------------|------|
| | カーボン ブラック | 重合性 界面 活性剤 | 水溶性モノマー N-アクリロイル モリオリン | 非水溶性モノマー スチレン | 水溶性モノマー ビニル酸 ビニル | 水溶性 重合 開始剤 | |
| 実施例1 | 2.1 | 2.1 | — | — | — | 0.4 | 95.4 |
| 実施例2 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | — | — | 0.4 | 93.6 |
| 実施例3 | 2.0 | 1.0 | 2.0 | 0.2 | — | 0.4 | 94.4 |
| 実施例4 | 2.0 | 4.0 | — | — | 1.5 | 0.5 | 93.0 |

【0020】表中、重合性界面活性剤としては、ウンデシレン酸ナトリウム〔前記一般式(1)の*m*が8である化合物〕を用いた。また、水溶性重合開始剤としては、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩(和光純薬社製のV-50)を用いた。表1に示した組成物を80℃で5時間反応し、グラフト重合を行わせてグラフト化カーボンブラックを得た。

(2) インクの作製

上記グラフト化カーボンブラックを用い、下記の組成でインク組成物を作製した。

【0021】

グラフト化カーボンブラック 5.0重量部
グリセリン 1.5重量部
エタノール 8.0重量部
蒸留水 85.5重量部

次いで、上記組成物をボールミル中で5時間分散してインクを得た。比較例インクを得るための各成分の配合量を示す。

【0022】

カーボンブラック 5.0重量部
ウンデシレン酸ナトリウム 1.0重量部
グリセリン 1.5重量部
エタノール 8.0重量部
蒸留水 84.7重量部

次いで、上記組成物をボールミル中で5時間分散してインクを得た。

インクの評価

実施例1～4および比較例で得られたインクについて、以下の各試験を行い、その特性を評価した。

(1) インクの分散粒径の経時変化測定試験

インクを製造した直後および室温で60日放置した後、インク中のカーボンブラックの分散粒径〔中心粒径 D_{50} (μm)〕を、光散乱法により測定した。測定はHORIABA社製のLA-700を用いて行った。

(2) 印字濃度測定試験

実施例および比較例のインクを用い、インクジェットプリンタで紙面上に黒ベタを印字して、初期の印字濃度を反射濃度計(東京電飾社製のTC-6DS)を用いて測

定した。

(3) 印字物の耐水性試験

画像濃度測定試験に用いた紙を、20℃の水に浸して5分間放置し、十分に乾燥させた後、上記と同じ反射濃度計を用いてその印字濃度を測定し、上記(2)の初期の印字濃度とから下記式を用いてインクの耐水性を求めた。

【0023】

【数1】

$$\text{耐水性 (\%)} = \frac{\text{浸水後の印字濃度}}{\text{初期の印字濃度}} \times 100$$

【0024】(4) 印字物の定着性試験

上記と同じプリンタを用いて黒ベタを印字し完全に乾燥

させた後、底面にろ紙を貼った400gの重りでこすり、ろ紙に付着したインクの濃度を上記と同じ反射濃度計により測定し、ベースとなるろ紙の濃度とから下記式を用いて定着性を求めた。

【0025】

【数2】

$$\text{定着性 (\%)} = \frac{(\text{測定値}) - (\text{ろ紙の濃度})}{(\text{ろ紙の濃度})} \times 100$$

10 【0026】上記式から明らかなように、計算値が小さいほど定着性が優れていることを示す。以上の特性の評価の結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

| | 分散粒子径 (μm) | | 初期の 印字濃度 | 耐水性 (%) | 定着性 (%) |
|------|------------|-------|-------------|------------|------------|
| | 初期粒径 | 保存後粒径 | | | |
| 実施例1 | 0.266 | 0.272 | 1.350 | 100 | 17.1 |
| 実施例2 | 0.244 | 0.249 | 1.384 | 100 | 16.4 |
| 実施例3 | 0.232 | 0.228 | 1.348 | 100 | 11.8 |
| 実施例4 | 0.359 | 0.281 | 1.322 | 100 | 15.0 |
| 比較例 | 0.218 | 0.263 | 1.332 | 100 | 85.5 |

【0028】表2から明らかなように、実施例1～4および比較例のインクは、いずれもカーボンブラックを着色剤として用いているために耐水性に優れており、印字濃度も十分な値である。しかし、カーボンブラックの表面に重合性界面活性剤をグラフト重合させた実施例1～4のインクは、比較例のインクに比べて定着性が優れており、さらに分散粒子径の経時変化が少ないことから、30 保存安定性にも優れている。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、水不溶性のカーボンブ

ラックの表面に重合性界面活性剤（および、場合により所定のモノマーを加えたもの）をグラフト重合させたグラフト化カーボンブラックを着色剤として用いているために、印字物の耐水性が高く、印字濃度も十分な値を示すだけでなく、インクの分散粒子径の経時変化が小さいためにインクの保存安定性が良好である。さらに、印字物の定着性にも優れている。

【0030】従って、本発明のインクは、特にインクジェットプリンタ用インクの用途に好適である。